

Attachment 1

(Handbook Iron & Steel)

第 3 版

鉄 鋼 便 覧

III(1)

圧延基礎・鋼板

日本鉄鋼協会
編

丸 善 株 式 会 社

に分けて考えられる。端部何 mm から内側でクラウンを定義するかは定説はないが、25 mm が用いられることが多い。本来はエッジからの距離を併記すべきものである。

熱延板のクラウンと冷延鋼板のそれとの関係は、古くより調べられており¹⁶³⁻¹⁶⁵⁾、両者の間には、ほぼ直線的な関係がある(図 8・35)。すなわち冷延鋼板のクラウンは、熱延板のクラウンにより一義的に決まり、冷間圧延段階での制御はほぼ不可能であるといえる。一方、冷延鋼板のエッジドロップに対しては熱延板のクラウンや内部性状はほとんど影響せず、むしろ冷間圧延条件(圧下配分、張力など)の影響が大きい。¹⁶⁷⁾

熱延原板のプロフィルと冷延鋼板の形状(冷間圧延後)との関係を連鉄材を用いて調べた結果を図 8・36 に示す。A タイプのようにクラウンの大きなものでは形状は良好であるが、それとは別に板端部での過薄によるオフゲージがみられ、逆に C タイプのように小さいクラウンでは耳伸び形状となりやすく、また凹状のプロフィルや、板端部における異常プロフィルが発生しやすいという問題がある。このため素材クラウンには最適値が存在し、一般には 30~50 μm 程度の凸状クラウンが最適である。

(ii) 異常プロフィル 热延板でハイスポットのような異常プロフィルがあると冷間圧延において条伸びのような形状不良を生じたり、冷間圧延後や調質圧延などのコイル巻取時ビルトアップが発生し、圧着きずや、焼なまし時の密着を引き起こす。異常プロフィルにはハイスポットの他に、ウエッジタイプ(片クラウン)や凹状プロフィルも含まれる。異常突起の場合、その高さは 5~10 μm 以上では冷延板に対し有害であるといわれている^{158, 168)}。ウエッジタイプや凹状プロフィルの場合には板幅端部にビルトアップを生じるという点で有害であり、ウエッジタイプの場合、片ゲージは 10 μm 以下が望ましい。¹⁵⁹⁾

8・3 酸洗

8・3・1 脱スケール

a. 脱スケール機構

(i) 酸溶解の電気化学

(1) スケール組成と酸洗性 热間圧延鋼板表面のスケール組成については 2 章で詳述されているが、これら鋼板表面のスケール組成によって、酸洗時間は著しく影響される。

(イ) ウズタイト(Wüstite, $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$, 一般に FeO)

酸に対する溶解速度が大きく、 $\text{Fe}/\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ の局部電池構成による境界面の酸に対する活性化も考えられる。力学的にはウズタイトが存在するとき裂がはいりやすく、破断強度は Fe_3O_4 : 4 kgf/mm², Fe_2O_3 : 1 kgf/mm² に対して $\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}$ は 0.1 kgf/mm² といわれる¹⁶⁹⁾。さらに常温で存在するウズタイトは過冷却ひずみを内在しているため破壊しやすい。

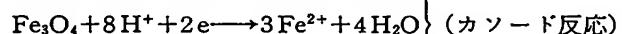
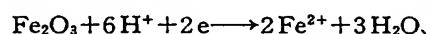
(ロ) マグネタイト(Magnetite, Fe_3O_4) 酸に対する溶解速度はウズタイトとヘマタイトの中間に位し、金属鉄と共に存在する場合は溶解速度は向上する。

他の酸化物よりも破断強度は強く、破壊されにくい。

(ハ) ヘマタイト(Hematite, Fe_2O_3) この組成はコイルのエッジ部や末端部のスケール最外層にごく薄く存在することが多い。ヘマタイトは酸に対し難溶性であるが、内層にウズタイトが存在すると、き裂がはいりやすく、ヘマタイトの難溶性は軽減される。

以上のようにスケールの各組成は酸洗性に非常に大きく影響するので、热延鋼板の酸洗性をよくするためにには、580°C 以上の温度から 300°C までをできるだけ急冷し、極力ウズタイトの分解を抑えることが好ましい。

(2) 局部電池作用¹⁷⁰⁾ スケール内に酸化物/酸液/鉄の局部電池が形成される。局部電池による両極の反応を以下に示す。



酸化物がこの種の局部電池反応にあずかるための条件として、酸化物が Fe^{2+} イオンより価数の高いイオンを含むこと、十分な電気伝導性を有することが必要である。図 8・37 に酸洗時の局部電池模型を示す¹⁷¹⁾。アノード

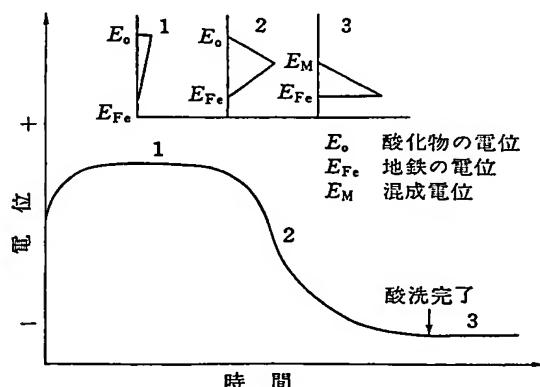
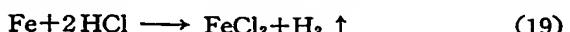
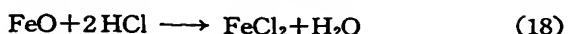


図 8・37 酸洗における電化の時間的変化と局部電池模型



硫酸の場合は(12), (13)の反応は速いが(14), (15)の反応は緩慢であり、スケールブレーキングなどによりスケール内のき裂を増やし、まずFeO層や地鉄、遊離鉄粒子などと反応させ、これらの溶解作用と発生期の水素の噴出力により機械的に剝離する必要が生じる。

塩酸の場合は表層部とのスケールの反応が速く、地鉄に対する反応はむしろ遅いため、表層部から溶解が進行し、スケールブレーカーは省略される場合がある。

図 8・39 に両酸の酸洗時間の比較を示す。

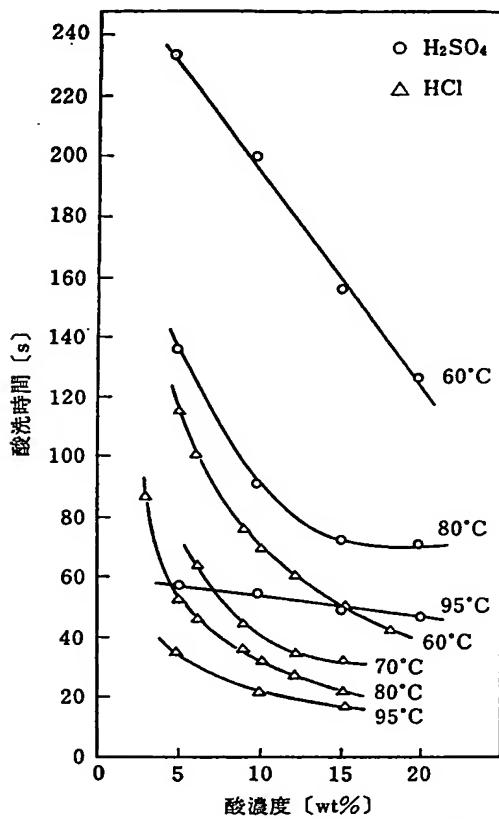


図 8・39 酸濃度、浴温度と酸洗時間の関係

(2) 酸洗仕上り状況 塩酸酸洗の場合スマットの生成が少なく、硫酸酸洗と比較してストリップ仕上面が美麗である。酸洗中に形成される塩化鉄は硫酸鉄に比べより可溶性であり、その溶解度は温度を上げると一層増加する。ところが、硫酸鉄の場合は溶解度は約65°Cまではしか増加せず、さらに温度が上がるとかえって減少する。図8・40と8・41に両酸の鉄塩の温度による溶解度を示す^{174, 175)}。塩化鉄の溶解性が実質的に表面の美麗さ

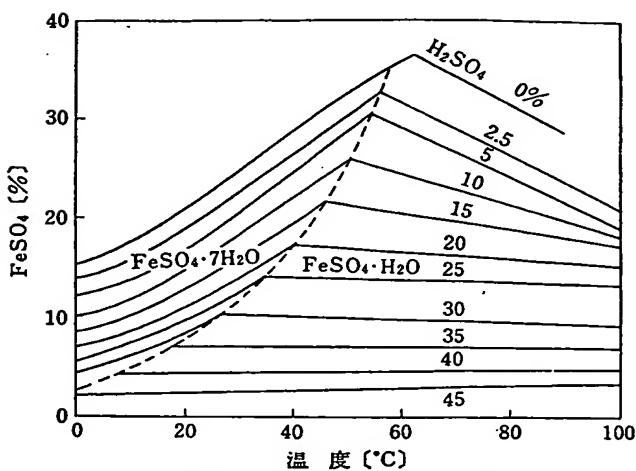


図 8・40 硫酸酸洗浴における温度と硫酸鉄の溶解度

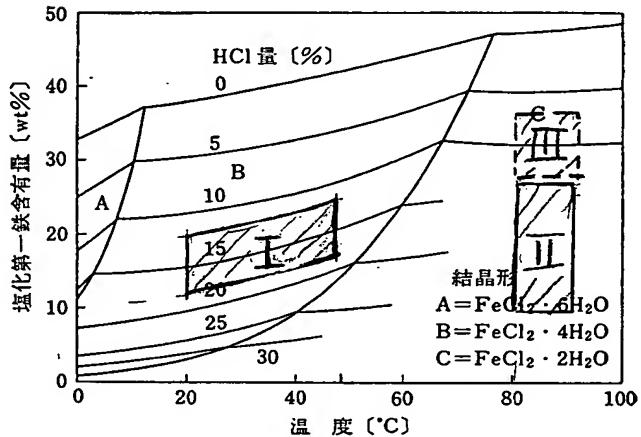


図 8・41 塩酸酸洗浴における温度と塩化第一鉄の溶解度

に寄与し、また表面が結晶塩や塩類の酸化過程の残渣などにより汚されることがない。

(3) 両酸のそのほかの性質 塩酸酸洗は硫酸酸洗に比べ水素脆性的危険は少ない。また塩酸は廃酸回収が容易であり、廃液の塩素分および鉄分はそれぞれ塩化水素と酸化鉄として回収でき操業費を安くしている。図8・42に両酸の新酸と回収酸の使用割合を示す。

(4) 塩化水素蒸気 塩酸は揮発性であり、強い腐食性であることから設備の気密性とヒュームエキゾストのスクラバ処理が必要である。図8・43に塩酸酸洗液の酸洗所要時間、酸濃度、温度、塩化水素蒸気密度の関係を示す。また表8・13に塩酸溶液上の塩酸蒸気の分圧[mm Hg]を溶液温度[°C]と塩酸濃度[%]との関係で示す¹⁷⁶⁾。

(iii) 新しい脱スケール技術

ドおよびカソードはそれぞれ分極されて混成電位を与える。酸洗が進行すると地鉄露出面積が増大するため混成電位は次第に低い方向に変化し、酸洗完了で一定値になる。

(3) Fe/FeO 電池の挙動 Engell と Wever は酸洗の際に溶解の主役として働く FeO について局部電池の挙動を調べている¹⁷²⁾。1 NH₂SO₄ (25°C) 中で FeO および Fe のそれぞれについてカソードおよびアノード分極曲線を観測した結果を図 8・38 に示す。これらの曲線はそれぞれ以下の反応に対応しており、FeO および Fe の自然電位ではこれらの反応はほとんど停止している。両極の面積を等しくとて短絡すれば両反応の混成電位に相当する $E_M = -215 \text{ mV}$ に落ち着く。

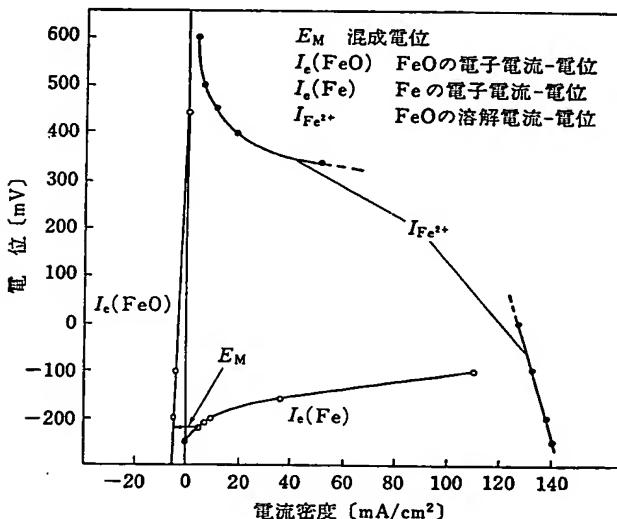
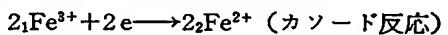


図 8・38 Fe, FeO の電子電流および FeO の溶解電流の電位による変化 (1 NH₂SO₄, 25°C)

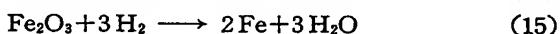
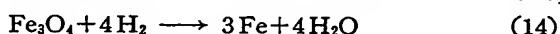
この場合 E_M の値は FeO 中の Fe^{3+} イオン濃度の関数であるから Fe^{3+} 濃度が増加するとカソード分極曲線が左方に移動し、 E_M の値は高い方向に変化する。 E_M の値は Fe と FeO の面積比によっても大幅に変化する。図中 FeO の溶解電流密度-電位曲線を併記しているが、FeO の分極電位が低くなるほど還元溶解度（溶解電流密度）が増大する。

(4) 酸洗損失¹⁷⁰⁾ スケール中に Fe^{3+} が含まれているとその溶解には常に $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ なる還元溶解反応がともない、相手極では $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ なる反応が起こるので、スケール中に含まれる Fe^{3+} の比率に相当する酸洗損失は避けられない。表 8・12 に $\text{FeO}(\text{Fe}^{3+} 3\% \text{程度含有})$ と Fe 電極の面積を 1 cm^2 にとり、短絡電池による溶解挙動のモデル実験の結果を示す。同表より 5~20% 硫酸溶液 (60~80°C) では酸洗損失はかなり大きい。FeO の溶解電流は高温ほど大きいので高温で酸洗洗うのが有利である。塩酸酸洗の場合には濃度 12~18%，温度 20~47°C でも FeO の溶解速度は十分大きく、しかも硫酸の場合に比べて著しく酸洗損失が少なくて Fe の犠牲溶解に近い値である。しかし濃度を 24% (47°C) に上げると酸洗損失は非常に増加する。

(ii) 塩酸酸洗および硫酸酸洗

(1) 酸洗液のスケール溶解速度 硫酸および塩酸の酸洗反応は以下のように表わされる¹⁷³⁾。

〈硫酸〉



〈塩酸〉



表 8・12 溶解挙動モデル実験の結果

酸	酸濃度 [wt%]	温度 [°C]	溶解電流 [A/m²]	電子電流の溶解電流に対する割合 [%]	電位 [mV]	溶解速度 [g/m²·min]	酸洗損失 [%]
HCl	18	20	5 200	3.0	-159	116.0	3.5
	12	20	2 850	3.3	-157	63.6	3.3
	24	47	10 350	3.1	-185	231.0	17.2
	18	47	10 630	2.6	-181	237.0	6.3
	12	47	7 300	2.9	-181	163.0	4.4
H_2SO_4	5	80	2 490	3.0	-230	55.6	18.7
	15	80	7 740	3.0	-210	172.0	12.6
	25	80	5 810	3.4	-185	130.0	13.7
	15	60	2 600	3.8	-192	58.0	14.6
	25	60	4 260	3.0	-191	95.0	22.3

(Wever, Engell による)

第3版 鉄鋼便覧 第III巻(1) 圧延基礎・鋼板 ¥ 22,000

昭和55年5月15日発行



© 1980

編 者 社団 法人 日本鉄鋼協会

発行者 飯 泉 新 吾

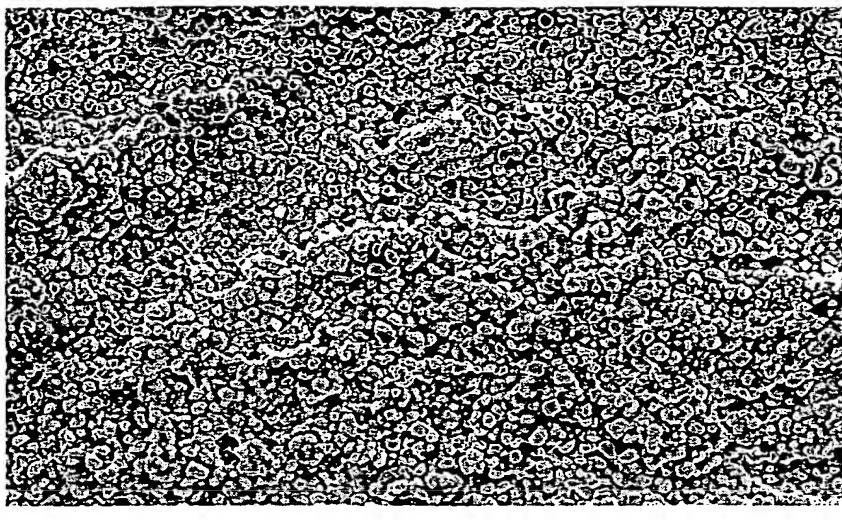
発行所 丸善株式会社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 中央印刷株式会社・製本 株式会社 星共社

3357-2461-7924

Fig. A



Present invention

本発明例
組成: C:0.10, Si:2.3, Mn:1.9, P:0.006, S:0.002, Al:0.015, N:0.0034 (mass%)

* 酸洗条件 HCl濃度 Feイオン濃度 溫度、浸漬時間
7% 7% 88°C 40sec

10 μm

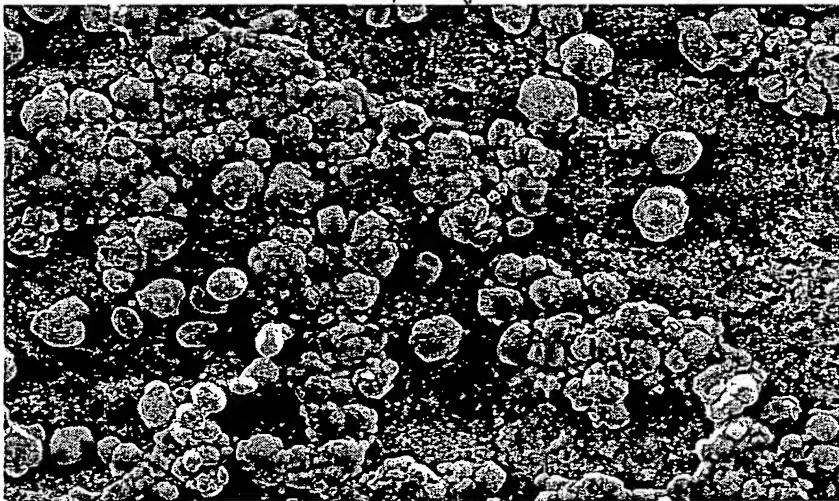
化成結晶粒
(スケは全くなし)
本発明のいずれの条件でもこのような表面になります

Chemical converted grain
(No bald spots)

Surface condition obtained
by the present invention
under any conditions

Pickling
condition HCl Fe ion concentration temperature
concentration

Fig. A B



Conventional pickling

比較例
組成: C:0.10, Si:2.3, Mn:1.9, P:0.006, S:0.002, Al:0.015, N:0.0034 (mass%)

* 酸洗条件 HCl濃度 Feイオン濃度 溫度、浸漬時間
7% 16% 85°C 60sec

10 μm

15.75
36

Pickling
condition HCl Fe ion concentration Temperature
concentration

化成結晶粒
Chemical converted grain
スケ
Bald spots